

PATENT ABSTRACTS OF CHINA

(11)Publication number : CN1288901A
(43)Date of publication of application : 2001. 3. 28

(21)Application number : 00131747.4
(22)Date of filing : 2000. 9. 7.

(54) Organic polymer for organic anti-reflective coating layer and preparation thereof

(57)Abstract:

Disclosed is an organic anti-reflective film composition suitable for use in submicrolithography, comprising a compound of Formula 13 and a compound of Formula 14. The organic anti-reflective film effectively absorbs the light penetrating through the photoresist film coated on top of the anti-reflective film, thereby greatly reducing the standing wave effect. Use of organic anti-reflective films of the present invention allows patterns to be formed in a well-defined, ultrafine configuration, providing a great contribution to the high integration of semiconductor devices, wherein b, c, R', R'', R1, R2, R3, and R4 are those defined herein..

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G08F 12/06

G08L 25/04 G03F 7/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00131747.4

[43] 公开日 2001 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1288901A

[22] 申请日 2000.9.7 [21] 申请号 00131747.4

[30] 优先权

[32] 1999.9.7 [33] KR [31] 37877/1999

[71] 申请人 现代电子产业株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑载昌 孔根圭 郑旼镇

洪圣恩 李根守 白基镐

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

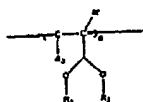
权利要求书 6 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 用于抗反射涂层的有机聚合物和其制备方法

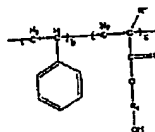
[57] 摘要

公开了一种适合用于超微平版印刷的抗反射薄膜组合物,包括一种如下化学通式 13 的化合物作为交联剂和如下通式 14 的化合物作为生色团。本发明的有机抗反射薄膜有效地吸收通过涂于抗反射薄膜上的光刻胶薄膜渗透的光,由此大大降低驻波影响。因此,本发明的有机抗反射薄膜可形成清晰的超细轮廓的图形,大大有助于半导体元件的高集成。其中:b 和 C 为摩尔数,其满足条件;比例 b: c 为 0.1—1.0: 0.1—1.0;R' 和 R'' 独立地为氢或甲基;R₁、R₂ 和 R₃ 为相同或不同的,各自表示含 1—5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基;和 R₄ 为氢或含 1—5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基。

通式 13

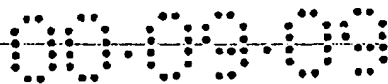


通式 14



知识产权出版社出版

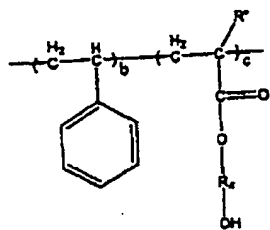
ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种如下化学通式 14 表示的化合物:

通式 14



其中:

b 和 c 分别为摩尔数, 其满足条件: 比例 b:c 为 0.1-1.0:0.1-1.0;

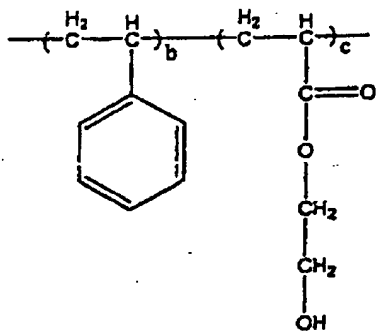
R'' 为氢或甲基; 和

R4 为氢或含 1-5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基。

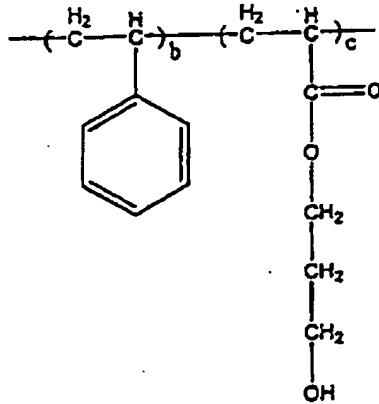
2. 如权利要求 1 的化合物, 其中该化合物具有分子量 4,000-15,000。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中 R'' 为氢原子, R4 为乙基或丙基, 得到下列化学通式 6 或 7:

通式 6



通式 7



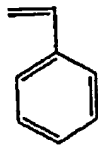
4. 一种制备通式 14 化合物的方法，包括如下步骤：

将构成化学通式 14 化合物的单体溶于有机溶剂中；和

使所得溶液在聚合引发剂存在下在氮气或氩气气氛中反应。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其中单体分别为下面化学通式 3 表示的化合物和化学通式 4 或 5 表示的化合物：

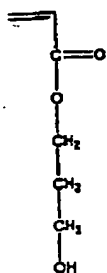
通式 3



通式 4



通式 5

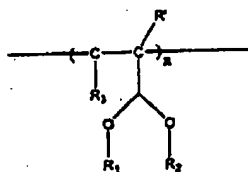


6. 如权利要求 4 的方法, 其中溶剂选自四氢呋喃、甲苯、苯、甲基乙基酮、二甲恶烷和其混合物。

7. 如权利要求 4 的方法, 其中聚合引发剂选自 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、叔丁基氧化物和其混合物。

8. 一种有机抗反射薄膜组合物, 包括一种如下化学通式 13 的化合物和化学通式 14 表示的化合物:

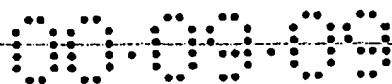
通式 13



其中:

R' 为氢或甲基;

R_1 和 R_2 为相同或不同的, 各自表示含 1-5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基; 和



R_3 为氢或含 1-5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基。

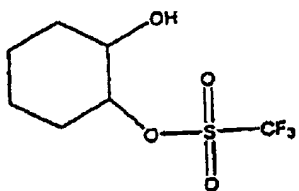
9. 如权利要求 8 的有机抗反射薄膜组合物, 还包括有机溶剂和热酸生成剂。

10. 如权利要求 9 的有机抗反射薄膜组合物, 其中有机溶剂选自 3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、2-庚酮、四氢呋喃和其混合物。

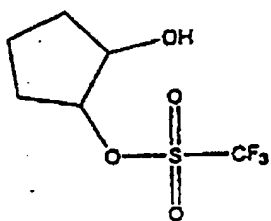
11. 如权利要求 9 或 10 的有机抗反射薄膜组合物, 其中, 基于化学通式 13 或 14 的化合物重量, 有机溶剂的用量为 2,000 至 4,000 wt%。

12. 如权利要求 9 的有机抗反射薄膜组合物, 其中热酸生成剂为选自如下通式 8 至 12 的化合物及其混合物:

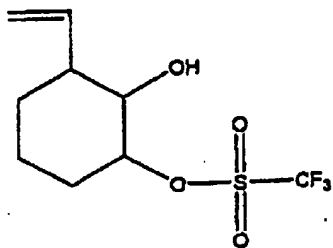
通式 8



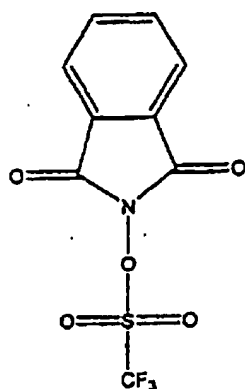
通式 9



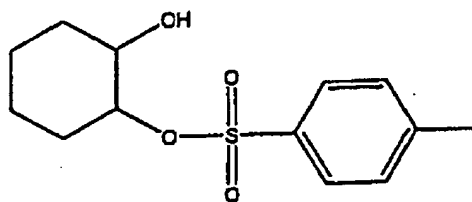
通式 10



通式 11



通式 12



13. 如权利要求 9 或 12 的有机抗反射薄膜组合物, 其中, 基于通式 13 和 14 的化合物的总量, 热酸生成剂的用量为 0.1-10 wt%。

14. 一种用权利要求 9 的有机抗反射薄膜组合物形成有机反射薄膜图形的方法, 该方法包括如下步骤:

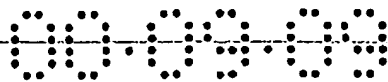
将有机抗反射薄膜组合物涂于要进行刻蚀的层上;

烘烤该有机抗反射薄膜组合物涂布的层;

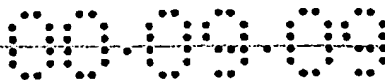
通过将光刻胶膜涂于有机抗反射薄膜上, 将该光刻胶薄膜暴露于光源下并使曝光的光刻胶薄膜显影, 形成光刻胶图形; 和

将有机抗反射薄膜和要刻蚀的层顺序刻蚀, 其中光刻胶图形起到刻蚀掩蔽的作用。

15. 如权利要求 14 的方法, 其中烘烤步骤在 100-250℃ 下进行 1-5 分钟。



16. 如权利要求 14 的方法, 其中还包括在曝光步骤之前和/或之后的烘烤步骤。
17. 如权利要求 16 的方法, 其中烘烤步骤在 70-200°C 下进行。
18. 如权利要求 14 或 16 的方法, 其中曝光步骤在选自包括 ArF、KrF 和 EUV 的远紫外光束, 电子束、X-射线、离子束和其组合的光源下进行。
19. 如权利要求 14 或 16 的方法, 其中曝光在具有能量 0.1-20 mJ/cm² 的光源下进行。
20. 一种借助如权利要求 17 形成的抗反射薄膜图形制备的半导体元件。



说明书

用于抗反射涂层的有机聚合物和其制备方法

本发明涉及适合用于超微平版印刷的抗反射薄膜组合物。更具体地,本发明涉及含有在适用于超微平版印刷的波长下具有高吸收的生色团,由此使其稳定形成适用于高集成半导体元件的超细图形的有机抗反射薄膜组合物。本发明还涉及用该有机抗反射薄膜组合物形成超细图形的方法。

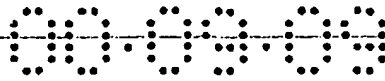
在超微平版印刷方法中,由于涂于硅片上的底层的光学性能,和涂于其上的光刻胶膜的厚度变化和因来自低层的衍射和反射光造成的 CD(临界尺寸)变化,因此不可避免地出现驻波和光波的反射刻痕。为解决这些问题,人们已提出将抗反射层加入光刻胶薄膜的底层部分,所述抗反射层由对适用于超微平版印刷的波长的光吸收性高的材料制成。

在不存在该反射层的情况下,当来自紫外线光源的光照射到光刻胶薄膜上时,该光渗入光刻胶薄膜中,并反射回来,或从其底层或半导体硅片的底层散射。因此加入抗反射层防止直接影响光刻胶的超微平版印刷的反射或光散射。

根据使用的材料属于无机物还是有机物,在机理上通常将抗反射薄膜分为吸收抗反射薄膜和干扰抗反射薄膜。

对于使用 I-线 (365 nm) 作为光源的超微平版印刷,通常使用无机抗反射薄膜。其中,吸收的抗反射层主要由 TiN 或无定形碳制成,而干扰抗反射层主要基于 SiON。这些基于 SiON 的抗反射薄膜也用于形成超细图形,其中使用 KrF(248nm)作为光源。

对于波长比上述两种光源短的 ArF,还未针对超微平版印刷开发一种利用短波长光的优点的抗反射薄膜。未提出控制 ArF 波长(即 193 nm)处的干扰的无机抗反射薄膜。最近,已进行了广泛深入研究,并相继开发出有机抗反射



薄膜, 该薄膜适用于采用 ArF 光的超微平版印刷。

下面是对有机抗反射层的基本要求:

首先, 当进行平版印刷时, 应不发生因溶于有机抗反射层的溶剂中造成的光刻胶层剥离。为此, 设计有机抗反射材料, 以使固化薄膜具有不生成副产品的交联结构。

其次, 应没有化学物质迁移, 如酸或胺渗入或渗出反射层。若酸从反射层迁移入正性光刻胶的未曝光区域, 则感光图形显影不足, 同时碱如胺流出, 造成镶边现象。

再其次, 与在上层感光薄膜中相比, 在抗反射层中应实现更快的刻蚀速度, 使刻蚀过程平稳进行, 其中感光薄膜起到掩蔽的作用。

最后, 有机抗反射层应尽可能薄, 同时具有优异的防止光反射的性能。

本发明人经广泛深入地研究, 开发出一种抗反射树脂, 该树脂满足上述要求并适用于通过采用 ArF 光形成超细图形, 从而得到本发明。

因此, 本发明目的在于克服现有技术中遇到的上述问题, 并提供一种新的有机化合物, 该化合物可用作使用 ArF 激光器(193 nm)的超微平版印刷的抗反射材料。

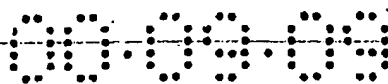
本发明另一目的是提供一种制备有机化合物的方法, 该有机化合物可在超微平版印刷中防止因曝光造成的散射和反射。

本发明另一目的是提供一种含该有机防散射/反射化合物的抗反射组合物, 和制备该组合物的方法。

本发明再一目的是提供一种在半导体元件上形成图形的方法, 当使用 ArF 激光器进行超微平版印刷时, 该图形大大降低了驻波的影响。

本发明又一目的是提供一种半导体元件, 在该元件上通过超微平版印刷由所述抗反射组合物形成图形。

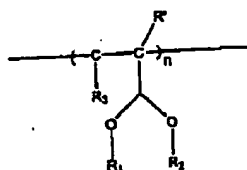
附图 1 是一张本发明的照片, 该照片表示由有机抗反射薄膜组合物组合物



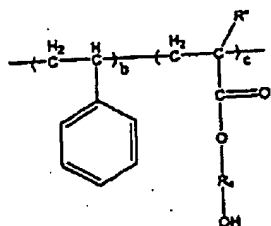
形成的清晰的正交图形。

根据本发明实施方案，提供一种如下化学通式 13 表示的化合物和如下化学通式 14 表示的化合物：

通式 13



通式 14



其中：

b 和 c 为摩尔数，其满足条件：比例 b:c 为 0.1-1.0:0.1-1.0；

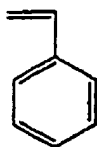
R'和 R''独立地为氢或甲基；

R₁、R₂和 R₄为相同或不同的，各自表示含 1-5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基；和

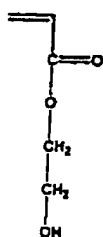
R₃为氢或含 1-5 个碳原子的取代或未取代的线性或支化烷基。

根据本发明的另一实施方案，提供一种制备化学通式 14 的化合物的方法：即将构成化学通式 14 的化合物的单体溶于有机溶剂中，并使所得溶液在聚合引发剂存在下在氮气或氩气气氛中反应。在一个优选的实施方案中，构成化学通式 14 的单体分别为由下面化学通式表示的化合物和化学通式 4 或 5 表示的化合物：

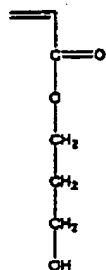
通式 3



通式 4

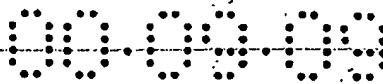


通式 5



在这个实施方案的另一优选形式中, 该溶剂选自四氢呋喃、甲苯、苯、甲基乙基酮、二噁烷和其混合物中的一种或多种。在另一变化形式中, 聚合引发剂选自 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、叔丁基氧化物和其混合物中的一种或多种。

根据本发明另一实施方案, 提供一种含化学通式 13 的一种化合物、化学通式 14 的一种化合物、一种热酸生成剂和一种有机溶剂的有机抗反射薄膜组

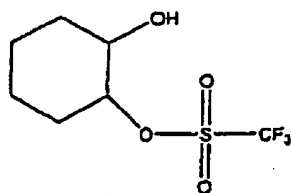


合物。在该实验方案的一种优选变化中，化学通式 13 的化合物的分子量从 4,000 至 12,000, 而化学通式 14 的化合物的分子量从 4,000 至 15,000。

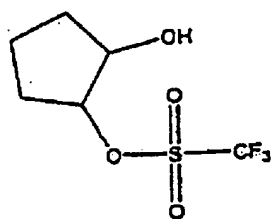
适用于本发明的抗反射薄膜组合物的溶剂选自 3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、2-庚酮和四氢呋喃中的一种或多种。基于化学通式 13 或 14 的化合物重量，有机溶剂的用量优选为 2,000 至 4,000 wt%。

基于化学通式 13 和 14 的化合物的总重量，适用于抗反射薄膜组合物的热酸生成剂的用量优选为 0.1-10 wt%，该热酸生成剂为选自如下化学通式 8 至 12 的化合物：

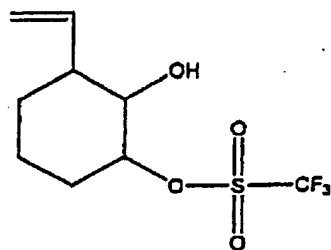
通式 8



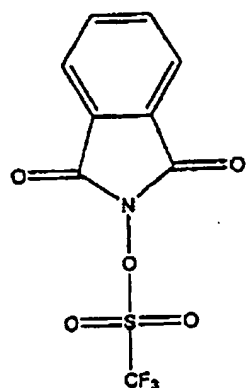
通式 9



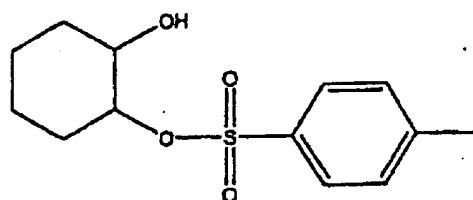
通式 10



通式 11



通式 12

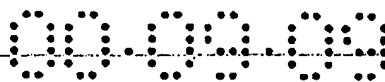


根据本发明又一实施方案, 提供一种用有机抗反射薄膜组合物形成有机反射薄膜图形的方法。该方法包括如下步骤: 将有机抗反射薄膜组合物涂于要进行刻蚀的层上; 烘烤所涂敷的有机抗反射薄膜组合物的层; 通过将光刻胶膜涂于有机抗反射薄膜上, 将该光刻胶薄膜暴露于光源下并使曝光的光刻胶薄膜显影, 产生光刻胶图形; 将有机抗反射薄膜和要刻蚀的层顺序刻蚀, 其中光刻胶图形起到刻蚀掩蔽的作用。

在形成抗反射薄膜的方法中, 烘烤步骤优选在 100-250℃ 下进行 1-5 分钟。

在该实施方案的另一变化形式中, 形成抗反射薄膜图形的方法还包括在曝光步骤之前和/或之后的烘烤步骤。在此情况下, 烘烤步骤优选在 70-200℃ 下进行。

按照另一变化形式, 光源选自包括 ArF、KrF 和 EUV 的远紫外光束, 电



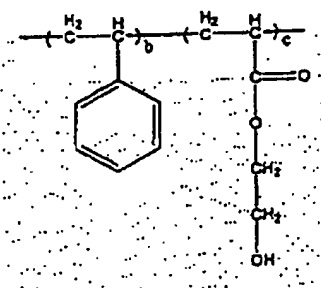
子束、X-射线、离子束和其组合。曝光步骤优选在具有能量 $0.1-20 \text{ mJ/cm}^2$ 的光源下进行。

根据本发明的再一实施方案，提供一种借助上面制备的抗反射薄膜图形制备的半导体元件。

借助用于详细说明而非限制本发明的实施例更好地了解本发明。

实施例 I 合成化学通式 6 的化合物

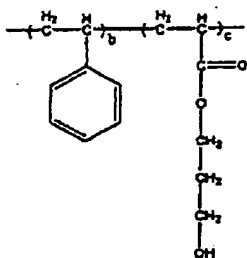
通式 6



在 250 ml 圆底烧瓶中，将 0.1 mol (10.4 g) 化学通式 3 的单体和 0.1 mol (11.6 g) 化学通式 4 的单体溶于 66 g 异丁基甲基酮和 66 g 四氢呋喃中，然后将所得溶液在 65°C 在 0.44 g 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)聚合引发剂存在下在惰性气氛如氮气或氩气中反应 6 小时。反应完成后，将产品在乙醚中沉淀并干燥，得到所需化合物(9 g: 收率 40%)。

实施例 2 合成化学通式 7 的化合物

通式 7



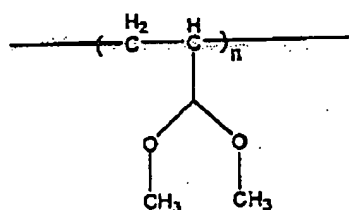


在 250 ml 圆底烧瓶中, 将 0.1 mol (10.4 g) 化学通式 3 的单体和 0.1 mol (13 g) 化学通式 5 的单体溶于 66 g 异丁基甲基酮和 66 g 四氢呋喃中, 然后将所得溶液在 65°C 在 0.44 g 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)聚合引发剂存在下在惰性气氛如氮气或氩气中反应 6 小时。反应完成后, 将产品在乙醚中沉淀并干燥, 得到所需化合物。

实施例 3 用化学通式 1 和 6 的化合物的混合物制备抗反射薄膜组合物和由其形成图形

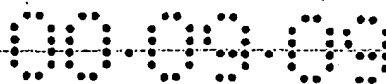
在 1,050 g 丙二醇甲基醚乙酸酯中, 溶解 14.0 g 化学通式 1 的化合物和 21.0 g 如下化学通式 6 的化合物。与 0.35 g 化学通式 8 的热酸生成剂充分混合后, 将该溶液通过 0.2 μm 细过滤器过滤, 得到有机抗反射薄膜组合物。将该溶液旋转涂布于硅片上, 然后在 205°C 下烘烤固化 120 秒。在该固化的抗反射薄膜上, 涂布光敏剂 DHA 1001 接着在 110°C 下烘烤 90 秒。然后将该多涂层硅片借助 ArF 微步器 (如由 ISI 制造的) 曝光, 接着在 110°C 下烘烤 90 秒。用 2.38 wt% 氢氧化甲基铵水溶液将该硅片显影, 观察到图 1 所示的清晰的正交图形。

通式 1



实施例 4 用化学通式 1 和 7 的化合物制备抗反射薄膜组合物和由其形成图形

在 1,050 g 丙二醇甲基醚乙酸酯中, 溶解 14.0 g 化学通式 1 的化合物和 21.0 g 化学通式 7 的化合物。与 0.35 g 化学通式 8 的热酸生成剂充分混合后, 将该溶液通过 0.2 μm 细过滤器过滤, 得到有机抗反射薄膜组合物。将该溶液旋转

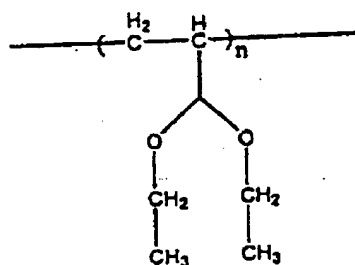


涂布于硅片上，然后在 205℃ 下烘烤固化 120 秒。在该固化的抗反射薄膜上，涂布光敏剂 DHA 1001 接着在 110℃ 下烘烤 90 秒。然后将该多涂层硅片借助 ArF 微步器（如由 ISI 制造的）曝光，接着在 110℃ 下烘烤 90 秒。用 2.38 wt % 氢氧化甲基铵水溶液将该硅片显影，观察到清晰的正交图形。

实施例 5: 用化学通式 2 和 6 的化合物制备抗反射薄膜组合物和由其形成图形

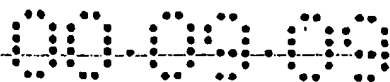
在 1,050 g 丙二醇甲基醚乙酸酯中，溶解 14.0 g 化学通式 2 的一种化合物和 21.0 g 化学通式 6 的一种化合物。与 0.35 g 化学通式 8 的热酸生成剂混合后，将该溶液通过 0.2 μm 细过滤器过滤，得到有机抗反射薄膜组合物。将该溶液旋转涂布于硅片上，然后在 205℃ 下烘烤固化 120 秒。在该固化的抗反射薄膜上，涂布光敏剂 DHA 1001 接着在 110℃ 下烘烤 90 秒。然后将该多涂层硅片借助 ArF 微步器（如由 ISI 制造的）曝光，接着在 110℃ 下烘烤 90 秒。用 2.38 wt % 氢氧化甲基铵水溶液将该硅片显影，观察到清晰的正交图形。

通式 2



实施例 6 用化学通式 2 和 7 的化合物的组合物制备抗反射薄膜组合物和由其形成图形

在 1,050 g 丙二醇甲基醚乙酸酯中，溶解 14.0 g 化学通式 2 的一种化合物和 21.0 g 化学通式 7 的一种化合物。与 0.35 g 化学通式 8 的热酸生成剂混合后，将该溶液通过 0.2 μm 细过滤器过滤，得到有机抗反射薄膜组合物。将该



溶液旋转涂布于硅片上，然后在 205℃ 下烘烤固化 120 秒。在该固化的抗反射薄膜上，涂布光敏剂 DHA 1001 接着在 110℃ 下烘烤 90 秒。然后将该多涂层硅片借助 ArF 微步器（如由 ISI 制造的）曝光，接着在 110℃ 下烘烤 90 秒。用 2.38 wt% 氢氧化甲基铵水溶液将该硅片显影，观察到清晰的正交图形。

由上述化学通式 13 表示的一种交联剂和化学通式 14 表示的含醇基团的一种有机抗反射基体所形成的本发明的抗反射薄膜，不受覆盖该抗反射薄膜的光刻胶溶液影响，即它不被光刻胶溶液溶解，但充分吸收通过光刻胶薄膜渗透的光，由此大大降低了驻波的影响。因此，本发明的有机抗反射薄膜可形成清晰的超细轮廓的图形，大大有助于半导体元件的高集成。

本发明已按示例性的方式进行了详细描述，但所用的术语是用于描述的而不限定本发明。根据上面的教导可以对本发明进行很多改进和变化。因此，应理解，在后面定义的权利要求范围内，本发明可按不同于上面描述的方式进行实施。

说明书附图

140nm

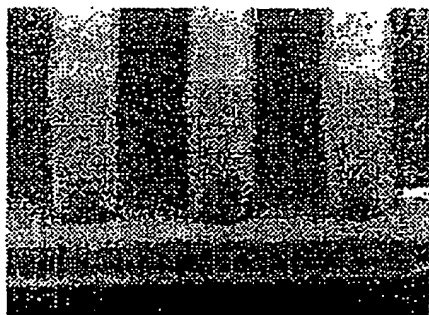


图 1